

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

☎ **0 825 83 85 87**

0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

REMISE DES PIÈCES DATE 16 JUIN 2004 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0406503 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 16 JUIN 2004		<input checked="" type="checkbox"/> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Maurice TROLLET RHODIA SERVICES - DPI Centre de Recherches de Lyon 85, rue des Frères Perret BP 62 69192 SAINT FONS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 04055			
<input type="checkbox"/> Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de synthèse directe d'alkylhalogénosilanes			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° 03 12969 Date <u>0 5 1 1 2 0 0 3</u> Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		<u> </u>	
Code APE-NAF		<u> </u>	
Domicile ou siège	Rue	26, Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	<u>9 2 5 1 2</u> BOULOGNE BILLANCOURT	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE **16 JUIN 2004**

LIEU **69 INPI LYON**

N° D'ENREGISTREMENT **0406503**

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 191203

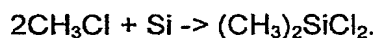
3 MANDATAIRE (s'il y a lieu)	
Nom	TROLLET
Prénom	Maurice
Cabinet ou Société	RHODIA SERVICES
Nationalité	Française
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	n° 11065
Adresse	Rue
	Code postal et ville
	Pays
N° de téléphone (facultatif)	Centre de Recherches de Lyon BP 62 [6 9 1 1 9 1 2] SAINT FONS CEDEX FRANCE
N° de télécopie (facultatif)	04.72.89.67.03
Adresse électronique (facultatif)	04.72.89.69.68
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> Choix à faire obligatoirement au dépôt (cf. Notice explicative Rubrique 8)
REDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [] [] [] [] []	
20 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/> La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
9 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Maurice TROLLET Ingénieur Brevets A Saint Fons, le 16 juin 2004	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI F. FAVRE	

PROCEDE DE SYNTHESE DIRECTE D'ALKYLHALOGENOSILANES

La présente invention se rapporte à des améliorations concernant le procédé industriel mis en œuvre pour la synthèse directe d'alkylhalogénosilanes.

5 Le procédé industriel de fabrication d'alkylhalogénosilanes et, par exemple, de diméthylchlorosilane dénommé par la suite DMDCS est un procédé bien connu qui est décrit notamment dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US-A-2 380 995, ainsi que dans l'ouvrage de Walter NOLL, Chemistry and Technology of Silicones, 1968, édition Académie Press Inc., LONDON, pages 26-41.

10 Selon ce procédé dit de "synthèse directe" ou "synthèse de Rochow", on fabrique directement les alkylhalogénosilanes, par exemple le DMDCS, par réaction du chlorure de méthyle sur une masse solide, dite masse de contact, formée de silicium et d'un catalyseur comprenant du cuivre, suivant la réaction :



15 En réalité il se forme au cours de la synthèse directe d'autres co-produits tels que ceux mentionnés ci-après : d'autres alkylhalogénosilanes comme le méthyltrichlorosilane CH_3SiCl_3 dénommé par la suite MTCS et le triméthylchlorosilane $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ dénommé par la suite TMCS; des alkylhydrogénosilanes halogénés comme par exemple le méthylhydrogénodichlorosilane $(\text{CH}_3)\text{HSiCl}_2$ dénommé par la suite MHDCS ; et des
20 produits lourds qui sont des polysilanes, et en particulier des disilanes comme par exemple le triméthyltrichlorodisilane $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{Cl}_3$ et le diméthyltétrachlorodisilane $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$.

A propos de la composition de la masse de contact, il est connu d'utiliser le cuivre, pris sous forme de cuivre métallique ou sous forme de composés chimiques à base de
25 cuivre, comme catalyseur de la réaction de synthèse directe. Il est également connu, dans le but d'amener les performances de la synthèse directe à un niveau économiquement viable, de rajouter dans la masse de contact un ou plusieurs additif(s) promoteur(s). Ces additifs promoteurs peuvent être : le zinc ou un halogénure de zinc (brevet US-A-2 464 033) ; l'aluminium (brevets US-A-2 403 370 et 2 427 605) ; l'étain, le
30 manganèse, le nickel et l'argent (brevet britannique GB-A-1 207 466) ; le cobalt (brevet britannique GB-A-907 161) ; le chlorure de potassium (brevet soviétique SU-A-307 650) ; l'arsenic ou un composé de l'arsenic (brevet US-A-4 762 940) ; le césium ou un composé du césium (EP-A-1 138 678) ; un additif choisi parmi l'élément phosphore, un phosphore métallique et un composé apte à fournir un phosphore métallique dans la masse
35 réactionnelle de la synthèse directe (brevet US-A-4 601 101) ; des mélanges particuliers de certaines des espèces précitées (FR-A-2 848 124 et FR-A-2 848 211).

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention,

que :

- dans le cas de la mise en œuvre d'une synthèse directe où la masse de contact est formée de silicium et d'un système catalytique comportant un catalyseur au cuivre et un groupe d'additifs promoteurs à base de zinc et d'étain,
- 5 - si d'une part le catalyseur au cuivre est engagé sous la forme de cuivre métallique et/ou d'un halogénure de cuivre, et d'autre part la masse de contact renferme en outre un additif promoteur complémentaire judicieusement choisi parmi les dérivés des acides du phosphore,
- on observe alors : d'une part une amélioration sensible de la sélectivité en dialkyldihalogénosilane, et par exemple en DMDCS, évaluée par le rapport moyen MTCS/DMDCS, et d'autre part un abaissement sensible de la teneur pondérale en produits "lourds" par rapport aux silanes obtenus, tout en maintenant une activité moyenne très satisfaisante de la masse de contact, ladite activité étant évaluée en poids des silanes obtenus par heure et par kilogramme de silicium engagé.
- 10
- 15 D'autres avantages liés à la mise en œuvre de la présente invention apparaîtront dans la suite du présent mémoire.

La présente invention propose en conséquence un procédé de préparation d'alkylhalogénosilanes par réaction d'un halogénure d'alkyle, de préférence CH_3Cl , avec une masse solide, dite masse de contact, formée de silicium et d'un système catalytique

20 comportant (α) un catalyseur au cuivre, et (β) un groupe d'additifs promoteurs comprenant :

- un additif $\beta 1$ choisi parmi le zinc métallique, un composé à base de zinc et un mélange de ces espèces,
- un additif $\beta 2$ choisi parmi l'étain, un composé à base d'étain et un mélange de ces espèces,
- 25 - éventuellement un additif $\beta 3$ choisi parmi le césium, le potassium, le rubidium, un composé dérivé de ces métaux et un mélange de ces espèces,

ledit procédé de synthèse directe étant caractérisé par les points suivants pris en combinaison :

- 30
 - le catalyseur au cuivre (α) est sous la forme de cuivre métallique, d'un halogénure de cuivre ou d'un mélange de ces espèces,
 - la masse de contact renferme en outre un additif promoteur complémentaire $\beta 4$ choisi parmi un dérivé d'un acide du phosphore et un mélange de ces espèces.

A noter que par l'expression "un dérivé d'un acide du phosphore", on entend désigner un composé du phosphore qui est absolument différent d'un phosphure métallique (et ne doit pas être confondu avec un phosphure métallique) qui est connu

35 pour englober les combinaisons et alliages de phosphore avec au moins un autre

élément métallique pris à l'état simple.

A la place du cuivre métallique, on peut utiliser à titre d'halogénure de cuivre : un halogénure cuivreux, comme par exemple le chlorure cuivreux ; un halogénure cuivrique, comme par exemple le chlorure cuivrique ; et un mélange de ces espèces. On utilise de préférence le cuivre métallique et/ou le chlorure cuivreux.

On peut utiliser à titre d'additif complémentaire β_4 : un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide hypophosphoreux ; un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide phosphoreux (ortho, pyro, méta) ; un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide hypophosphorique ; un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide phosphorique (ortho, pyro, méta) ; un sel alcalin d'un acide polyphosphorique de formule $M_{n+2}(P_nO_{3n+1})$ où M représente un métal alcalin et n est un nombre allant de 1 à 10 ; et un mélange de ces sels.

On utilise de préférence : un sel alcalin, un sel alcalino-terreux et/ou un sel de cuivre d'un acide hypophosphoreux, comme par exemple l'hypophosphite de sodium NaH_2PO_2 , l'hypophosphite de potassium KH_2PO_2 , l'hypophosphite de calcium $Ca(H_2PO_2)_2$, l'hypophosphite de magnésium $Mg(H_2PO_2)_2$, l'hypophosphite d'aluminium $Al(H_2PO_2)_3$ et/ou l'hypophosphite de cuivre-II $Cu(H_2PO_2)_2$; un sel alcalin, un sel alcalino-terreux et/ou un sel de cuivre d'un acide phosphorique (ortho, pyro, méta), comme par exemple le phosphate trisodique Na_3PO_4 , le phosphate tripotassique K_3PO_4 , le phosphate monocalcique $Ca(H_2PO_4)_2$, le phosphate bicalcique $CaHPO_4$, le phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$, l'hydroxyorthophosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_3OH$ et/ou le phosphate de cuivre-II $Cu(H_2PO_4)_2$; un sel alcalin d'un acide polyphosphorique ayant la formule précitée où $n = 3$, comme par exemple le polyphosphate de sodium $Na_5P_3O_{10}$.

La quantité d'additif β_4 (calculée en poids de phosphore élémentaire par rapport à la masse de silicium engagé) se situe dans l'intervalle allant de 50 à 3000 ppm et, de préférence, allant de 80 à 1500 ppm et, mieux encore, allant de 90 à 1200 ppm ; au dessous de 50 ppm l'action du phosphore n'est pas vraiment décelable et au-dessus de 3000 ppm, le phosphore a un effet poison qui abaisse la productivité.

Selon une première variante de mise en œuvre de l'invention, l'additif promoteur complémentaire β_4 est ajouté dans la masse de contact (à côté du silicium, du catalyseur au cuivre et des additifs promoteurs β_1 , β_2 et éventuellement β_3) dans l'état où il se trouve naturellement. Dans le cas de cette première variante, on utilise plus préférentiellement l'hypophosphite de sodium NaH_2PO_2 , l'hypophosphite de potassium KH_2PO_2 , l'hypophosphite de calcium $Ca(H_2PO_2)_2$, l'hypophosphite de magnésium $Mg(H_2PO_2)_2$, l'hypophosphite d'aluminium $Al(H_2PO_2)_3$ et/ou l'hypophosphite de cuivre-II $Cu(H_2PO_2)_2$. Convient tout spécialement bien l'hypophosphite de calcium $Ca(H_2PO_2)_2$.

Dans le cas de la première variante, convient tout spécialement bien l'emploi de 80

à 1500 ppm dudit hypophosphite de calcium $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$.

Selon une seconde variante de mise en œuvre de l'invention, l'additif promoteur complémentaire β_4 est ajouté dans la masse de contact (à côté du silicium et des additifs promoteurs β_1 , β_2 et éventuellement β_3) sous la forme d'un adduct comportant l'halogénure de cuivre constituant le catalyseur (α) et au moins un dérivé d'un acide du phosphore.

L'adduct utilisé dans le procédé conforme à l'invention est une matière sous forme particulaire qui est généralement mise en œuvre à l'état préformé. Pour la préparation (réalisée au préalable) de l'adduct, on peut faire appel à n'importe quel procédé commode pour mélanger mécaniquement et rendre ensuite homogène le mélange ainsi obtenu, l'halogénure de cuivre avec l'additif à base d'au moins un dérivé d'un acide du phosphore. On peut par exemple broyer l'halogénure de cuivre et l'additif, l'un et l'autre sous forme de particules comme par exemple une poudre, en opérant dans n'importe quel appareil de mélange conçu à cet effet.

Dans cette seconde variante, on utilise plus préférentiellement le phosphate trisodique Na_3PO_4 , le phosphate tripotassique K_3PO_4 , le phosphate monocalcique $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$, le phosphate bicalcique CaHPO_4 , le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, l'hydroxyorthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, le phosphate de cuivre-II $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, et/ou le polyphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Conviennent tout spécialement bien, le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, et/ou l'hydroxyorthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

On a également trouvé que le fait d'utiliser le catalyseur au cuivre sous cette forme d'adduct a pour conséquence celle de procurer audit catalyseur une coulabilité (ce qui en facilite bien entendu la mise en œuvre) qui peut être améliorée par rapport à celles possédées par l'halogénure de cuivre utilisé seul (c'est à dire non sous forme d'adduct).

La quantité d'additif β_4 dans l'adduct n'est pas d'une importance capitale et elle peut varier entre de larges limites. Suivant l'invention, on préfère utiliser un adduct sous forme particulaire dans lequel se trouve de 0,5 à 10% et, mieux, de 1 à 5% de son poids d'additif consistant dans au moins un dérivé d'un acide du phosphore.

Dans le cadre de la seconde variante, convient tout spécialement bien l'emploi d'un adduct sous forme particulaire dans lequel l'halogénure de cuivre est le chlorure cuivreux et où il se trouve de 1 à 5% de son poids de phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et/ou d'hydroxyorthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

Le catalyseur (α) est utilisé généralement, dans le cas de la première variante comme dans celui de la seconde, à une teneur pondérale allant de 1 à 20%, de préférence allant de 2 à 12%, par rapport à la masse de silicium engagé. Dans le cas de la seconde variante, la quantité de catalyseur (α) est choisie - à l'intérieur des zones de variation générale et préférée précitées et en fonction de la composition de l'adduct - de manière à

apporter dans la masse de contact une teneur en dérivé(s) d'un acide du phosphore (calculée en ppm de phosphore élémentaire par rapport à la masse de silicium engagé) qui se situe dans l'intervalle allant de 50 à 3000 ppm et, de préférence, allant de 80 à 1500 ppm et, mieux encore, allant de 90 à 1200 ppm.

5 Dans le cadre de cette seconde variante, convient donc tout spécialement bien l'emploi d'une quantité d'adduct à base de chlorure cuivreux et de 1 à 5% de son poids de phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et/ou d'hydroxyorthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ qui apporte 80 à 1500 ppm de phosphore élémentaire.

10 Selon le mode de réalisation défini supra, le système catalytique contient en outre un additif promoteur $\beta 1$ à base de zinc métallique et/ou d'un composé du zinc ; on utilise de préférence le zinc métallique et/ou le chlorure de zinc.

15 L'additif promoteur $\beta 1$ est présent à une teneur pondérale située dans l'intervalle allant de 0,01 à 2 %, de préférence allant de 0,02 à 0,5 %, (calculée en zinc métal par rapport au poids de silicium engagé). Jusqu'à 90 % en poids du zinc, de préférence jusqu'à 50 % en poids du zinc peut être remplacé par un autre métal qui catalyse la chloration du cuivre et/ou qui forme un eutectique ou une phase à bas point de fusion avec les sels de cuivre et/ou les sels alcalins. Comme métal pouvant convenir on peut citer le cadmium, l'aluminium, le manganèse et l'argent.

20 La teneur pondérale en étain et/ou en composé de l'étain (additif promoteur $\beta 2$ dont la teneur est calculée en poids d'étain métal) se situe dans l'intervalle allant de 10 à 500 ppm et, de préférence, allant de 30 à 300 ppm par rapport à la masse de silicium engagée.

25 Il est nécessaire d'avoir au moins 10 ppm d'étain métal. En outre une teneur pondérale supérieure à 500 ppm aurait un effet néfaste sur la réaction et notamment sur la sélectivité. Comme composé à base d'étain, on utilise par exemple le chlorure d'étain. L'additif promoteur $\beta 2$ qui est utilisé de préférence est l'étain métal ; avantageusement cet étain métallique peut être ajouté sous forme de bronze.

A propos de l'additif promoteur facultatif $\beta 3$, dans le cas où on en utilise un, on précisera les points qui suivent :

- 30 ■ la teneur pondérale en additif promoteur $\beta 3$ de type métal (calculée en poids de métal alcalin par rapport à la masse de silicium engagée) se situe dans l'intervalle allant de 0,01 à 2 % en poids et, de préférence, allant de 0,05 à 1,0 % en poids ; au dessous de 0,01 % en poids l'action du métal alcalin n'est pas vraiment décelable et au-dessus de 2 % en poids, le métal alcalin n'a pas l'effet attendu sur la sélectivité ;
- 35 ■ comme composé de métal alcalin choisi parmi le Cs, le K et le Rb, on peut utiliser : les halogénures et par exemple le chlorure ; les carboxylates et par exemple le formiate ou l'acétate ; le chlorure de césium, le chlorure de potassium, le chlorure de

rubidium et/ou un mélange de ces composés sont les additifs promoteurs $\beta 3$ de type métal qui sont utilisés de préférence.

Pour le reste, il est souhaitable que la dimension particulière du silicium soit telle — que le diamètre moyen d'au moins 50 % en poids des particules soit compris entre 10 et 500 μm et, de préférence, entre 60 et 200 μm . De même le catalyseur (α) et le groupe de promoteurs (β) se trouvent également sous forme de particules dont le diamètre moyen d'au moins 50 % en poids des particules est avantageusement compris entre 1 et 100 μm .

Le procédé de synthèse directe selon l'invention peut être mis en œuvre de façon générale dans un des trois types d'appareillages suivants : un réacteur du type à lit agité comme celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US-A-2 449 821, un réacteur du type à lit fluidisé comme celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US-A-2 389 931 ou dans un four rotatif.

La réaction de synthèse directe a lieu à une température se situant dans l'intervalle allant de 260 à 400°C et, de préférence, allant de 280 à 380 °C. Elle peut être conduite, en tout ou partie, sous une pression absolue d'halogénure d'alkyle égale à la pression atmosphérique (1 bar) ou supérieure à la pression atmosphérique ; quand on se situe dans ce dernier cas, on travaille généralement sous une pression absolue allant de 1,1 à 8 bars et, de préférence, allant de 1,5 à 5 bars.

Pour la conduite de la réaction de synthèse directe, on réalise avantageusement au préalable, comme cela est bien connu, une étape initiale d'activation de la masse de contact (formée par l'ensemble à base de silicium + catalyseur + promoteurs) ; un des moyens d'activation qui convient bien peut consister à porter ladite masse de contact à une certaine température qui peut être inférieure ou supérieure de quelques degrés à quelques dizaines de degrés à la température choisie pour la réaction de synthèse directe et située dans l'intervalle général ou préférentiel mentionné supra.

En utilisant le système catalytique (α) + (β) selon l'invention, on peut obtenir, lorsque la réaction est mise en œuvre, en lit agité comme en lit fluidisé, à une température allant de 260°C à 400°C et, de préférence, allant de 280 à 380 °C, une sélectivité en dialkyldihalogénosilane élevées et une teneur pondérale en sous-produits lourds faible, tout en ayant une activité moyenne très satisfaisante.

S'agissant de la sélectivité, évaluée par exemple par le rapport pondéral moyen MTCS/DMDCS : la valeur obtenue est de l'ordre ou inférieur à 0,10, pouvant atteindre une valeur aussi faible que 0,050.

S'agissant du pourcentage de lourds formés par rapport aux silanes obtenus, il est généralement inférieur à 3 % en poids, et il peut être aussi faible que 2 % en poids.

S'agissant de l'activité moyenne du système catalytique, elle est par exemple de l'ordre ou supérieure à 120 g de silanes/h/kg Si, pouvant atteindre 200 g de silanes/h/kg Si et même plus.

D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples suivants donnés à titre illustratif mais nullement limitatif.

Dans les exemples suivants, sauf mention contraire, on utilise un réacteur pilote cylindrique de diamètre intérieur 60 mm et de hauteur 250 mm, muni à sa base d'un distributeur de gaz en verre fritté. Le silicium et le système catalytique sont chargés sous forme d'une poudre dont la taille moyenne d'au moins 50 % en poids des particules est comprise entre 60 et 200 μm .

La réaction s'effectue en lit agité et le réacteur est muni d'un élément chauffant extérieur.

ESSAI COMPARATIF A :

Système catalytique : $\text{CuCl} / \text{ZnCl}_2 / \text{Sn}$

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 11,5 g de CuCl , 1,44 g de ZnCl_2 et 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain.

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est régulée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,129 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 5,2 % en poids.

EXEMPLE 1

Système catalytique : $\text{CuCl} / \text{ZnCl}_2 / \text{Sn} / \text{Ca} (\text{H}_2\text{PO}_2)_2$

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 11,5 g de CuCl , 1,44 g de ZnCl_2 , 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain et 0,576 g de $\text{Ca} (\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ (1000 ppm de P par rapport au Si engagé).

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est régulée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,069 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 1,5 % en poids.

10

ESSAI COMPARATIF B :

Système catalytique : CuCl / ZnCl₂ / Sn / Cu₃P

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 11,5 g de CuCl, 1,44 g de ZnCl₂, 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain et 2,92 g de phosphore de cuivre Cu₃P contenant 7,2 % de phosphore (1000 ppm de P par rapport au Si engagé).

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est régulée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,123 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 3,6 % en poids.

ESSAI COMPARATIF C :

Système catalytique : CuCl / ZnCl₂ / Sn

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 16,4 g de CuCl, 1,64 g de ZnCl₂ et 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain.

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on

commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est régulée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

- Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est
- 5 caractérisé par :
- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,112 (% pondéral/ % pondéral), et
 - une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 4,0 % en poids.

EXEMPLE 2

- 10 Système catalytique : $\text{CuCl}, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 / \text{ZnCl}_2 / \text{Sn}$

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 16,4 g d'adduct $\text{CuCl}, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ contenant 2 % en poids de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 1,64 g de

15 ZnCl_2 et 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain.

L'adduct est préparé par mélange mécanique, en opérant dans un mélangeur TURBULA (d'origine PROLABO), de la poudre de CuCl (d'origine PROLABO) avec de la poudre de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (d'origine PROLABO).

- On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote.
- 20 Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est régulée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h.

- L'essai se déroule à pression atmosphérique. L'essai est arrêté par l'opérateur
- 25 après 8 heures de production de méthylchlorosilanes (MCS).

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,089 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 2,8 % en poids.

30

ESSAI COMPARATIF D :

Système catalytique : $\text{Cu}^\circ / \text{ZnCl}_2 / \text{Sn}$

- Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et
- 35 d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 21,0 g de cuivre métallique, 1,64 g de ZnCl_2 et 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain.

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est réglée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,168 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 8 % en poids.

EXEMPLE 3

Système catalytique : Cu^0 / ZnCl_2 / Sn / $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 21,0 g de cuivre métallique, 1,64 g de ZnCl_2 , 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain et 0,576 g de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ (1000 ppm de P par rapport au Si engagé).

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est réglée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,091 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 1,7 % en poids.

ESSAI COMPARATIF E :

Système catalytique : Cu^0 / ZnCl_2 / Sn / Cu_3P

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 21,0 g de cuivre métallique, 1,64 g de ZnCl_2 , 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain et 2,95 g de phosphore de cuivre Cu_3P contenant 7,2 % de phosphore (1000 ppm de P par rapport au Si engagé).

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on

commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est réglée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

- Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est
- 5 caractérisé par :
- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,116 (% pondéral/ % pondéral), et
 - une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 4,3 % en poids.

REVENDECATIONS

- 1) Procédé de préparation d'alkylhalogénosilanes par réaction d'un halogénure d'alkyle, de préférence CH_3Cl , avec une masse solide, dite masse de contact, formée de silicium et d'un système catalytique comportant (α) un catalyseur au cuivre, et (β) un groupe d'additifs promoteurs comprenant :
 - un additif $\beta 1$ choisi parmi le zinc métallique, un composé à base de zinc et un mélange de ces espèces,
 - un additif $\beta 2$ choisi parmi l'étain, un composé à base d'étain et un mélange de ces espèces,
 - éventuellement un additif $\beta 3$ choisi parmi le césium, le potassium, le rubidium, un composé dérivé de ces métaux et un mélange de ces espèces,
 ledit procédé de synthèse directe étant caractérisé par les points suivants pris en combinaison :
 - le catalyseur au cuivre (α) est sous la forme de cuivre métallique, d'un halogénure de cuivre ou d'un mélange de ces espèces,
 - la masse de contact renferme en outre un additif promoteur complémentaire $\beta 4$ choisi parmi un dérivé d'un acide du phosphore et un mélange de ces espèces.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur (α) est utilisé à une teneur pondérale allant de 1 à 20% par rapport à la masse de silicium engagé.
- 3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'additif promoteur complémentaire $\beta 4$ est choisi parmi : un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide hypophosphoreux ; un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide phosphoreux (ortho, pyro, méta) ; un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide hypophosphorique ; un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide phosphorique (ortho, pyro, méta) ; un sel alcalin d'un acide polyphosphorique de formule $\text{M}_{n+2}(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})$ où M représente un métal alcalin et n est un nombre allant de 1 à 10 ; et un mélange de ces sels.
- 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la teneur en additif $\beta 4$ est située dans l'intervalle allant de 50 à 3000 ppm.
- 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, selon une première variante de mise en œuvre de l'invention, l'additif promoteur

complémentaire $\beta 4$ est ajouté dans la masse de contact - à coté du silicium, du catalyseur au cuivre et des additifs promoteurs $\beta 1$, $\beta 2$ et éventuellement $\beta 3$ - dans l'état où il se trouve naturellement.

5 6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise l'hypophosphite de sodium NaH_2PO_2 , l'hypophosphite de potassium KH_2PO_2 , l'hypophosphite de calcium $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, l'hypophosphite de magnésium $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, l'hypophosphite de cuivre-II $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ et/ou l'hypophosphite d'aluminium $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$.

10 7) Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que l'on utilise l'hypophosphite $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$.

15 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, selon une seconde variante de mise en œuvre de l'invention, l'additif promoteur complémentaire $\beta 4$ est ajouté dans la masse de contact - à coté du silicium et des additifs promoteurs $\beta 1$, $\beta 2$ et éventuellement $\beta 3$ - sous la forme d'un adduct comportant l'halogénure de cuivre constituant le catalyseur (α) et au moins un dérivé d'un acide du phosphore.

20 9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on utilise le phosphate trisodique Na_3PO_4 , le phosphate tripotassique K_3PO_4 , le phosphate monocalcique $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$, le phosphate bicalcique CaHPO_4 , le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, l'hydroxyorthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, le phosphate de cuivre-II $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et/ou le polyphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

25

10) Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'on utilise le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et/ou l'hydroxyorthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

30 11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur (α) est choisie - à l'intérieur de la zone de variation générale selon la revendication 2 et en fonction de la composition de l'adduct - de manière à apporter dans la masse de contact une teneur en dérivé(s) d'un acide du phosphore, calculée en ppm de phosphore élémentaire par rapport à la masse de silicium engagé, qui se situe dans l'intervalle allant de 50 à 3000 ppm

35

12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la teneur en additif $\beta 1$ est située dans l'intervalle allant de 0,01 à 2,0 %.

13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'additif β_1 est le zinc métallique et/ou le chlorure de zinc.

5 14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la teneur en additif β_2 est située dans l'intervalle allant de 10 à 500 ppm.

15) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'additif β_2 est l'étain métal.

10 16) Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'étain métallique est engagé sous forme de bronze.

15 17) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la teneur en additif β_3 , quand on en utilise un, est située dans l'intervalle allant de : 0,01 à 2,0 %.

20 18) Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'additif β_3 est le chlorure de césium, le chlorure de potassium, le chlorure de rubidium et/ou un mélange de ces composés.

25 19) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que la réaction de synthèse directe est conduite à une température se situant dans l'intervalle allant de 260°C à 400°C, sous une pression égale ou supérieure à la pression atmosphérique.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

☎ 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1... / 1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 04055
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		FR 04 06503
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE SYNTHESE DIRECTE D'ALKYLHALOGENOSILANES		
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE 26, quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input type="checkbox"/> Nom	COLIN	
<input type="checkbox"/> Prénoms	Pascale	
<input type="checkbox"/> Adresse	Rue	3, rue des Cypres
	Code postal et ville	619161810 CHASSIEU
<input type="checkbox"/> Société d'appartenance (facultatif)		
<input type="checkbox"/> Nom		
<input type="checkbox"/> Prénoms		
<input type="checkbox"/> Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
<input type="checkbox"/> Société d'appartenance (facultatif)		
<input type="checkbox"/> Nom		
<input type="checkbox"/> Prénoms		
<input type="checkbox"/> Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
<input type="checkbox"/> Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Saint Fons, 27 août 2004 Maurice TROLLIET, Ingénieur Brevets		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

BEST AVAILABLE COPY